

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-126052

(43)Date of publication of application : 15.05.1998

(51)Int.Cl.

H05K 3/38

C08J 7/00

// C08L 63/00

(21)Application number : 08-275664

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1996

(72)Inventor : OGAWA NOBUYUKI

SHIMIZU HIROSHI

SHIBATA KATSUJI

URASAKI NAOYUKI

## (54) ETCHANT OF HARDENED EPOXY RESIN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etchant which enables non-warp hardened epoxy resin to be roughened or removed, without using concentrated sulphuric acid, chromic acid, or alkali permanganate.

SOLUTION: An etchant is a solution used for etching a hardened material of a thermosetting epoxy resin composition made of epoxy polymer of the molecular weight of 100,000 or more having film forming ability polymerized by heating bifunctional epoxy resin and halogenated bifunctional phenols in a state where catalyst exists, with the aid of a cross linking agent and a multifunctional epoxy resin. The etchant is made of an amide solvent, an alcohols solvent of alkali metal hydroxide, and quaternary ammonium salt.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JP 10-126052 A

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The etching reagent of the epoxy resin hardened material characterized by being the solution which etches the hardened material of the with an average molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which the polymerization of a 2 organic-functions epoxy resin and the halogenation 2 organic-functions phenols was heated and carried out under existence of a catalyst amount epoxy polymer of macromolecules, a cross linking agent, and the thermosetting epoxy resin constituent that consists of a polyfunctional epoxy resin, and becoming an amide system solvent and the alcoholic system solvent solution of an alkali-metal hydroxide from quarternary ammonium salt.

[Claim 2] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 1 with which an amide system solvent is characterized by being N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, or a N-methyl-2-pyrrolidone.

[Claim 3] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 1 or 2 with which an alkali-metal hydroxide is characterized by being chosen from a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide.

[Claim 4] It is the etching reagent of an epoxy resin hardened material given in either among claims 1-3 to which an alcoholic system solvent is characterized by being chosen from a methanol, ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, a diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, triethylene glycol, tetraethylene glycol, and a polyethylene glycol.

[Claim 5] quarternary ammonium salt -- a tetramethylammonium chloride, a tetramethylammonium bromide, iodine tetramethylammonium, chlorination tetrabutylammonium, and bromination -- the inside of claims 1-4 characterized by being chosen from tetrabutylammonium and iodine tetrabutylammonium -- the etching reagent of an epoxy resin hardened material given in either.

[Claim 6] It is the etching reagent of an epoxy resin hardened material given in either among claims 1-5 characterized by for an amide system solvent being 50 - 99% of the weight of the range, for the alcoholic system solvent solution (0.5 - 40 % of the weight of alkali-metal hydroxide concentration) of an alkali-metal hydroxide being 1 - 50% of the weight of the range, and quarternary ammonium salt being the range of 0.01 - 10 weight section to the a total of 100 weight section.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP 10-126052A

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the etching reagent of the thermosetting epoxy resin hardened material used for an insulating material, adhesives, a coating, etc.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since the epoxy resin is excellent in the electrical property and an adhesive property like polyimide resin, it is used in various fields. As for an epoxy resin and polyimide resin, roughening and the application removed and used came out of some resin as an application spread. About etching of polyimide resin, it is often carried out from the former and the approach of etching with basic solutions, such as a hydrazine, is learned by JP,50-4577,A, JP,51-27464,A, and JP,53-49068,A. Moreover, about roughening and etching of an epoxy resin, the approach of etching by the concentrated sulfuric acid used for surface roughening processing of the epoxy resin hardened material used for a printed wired board, DESUMIA processing, and etchback processing, the chromic acid, an alkali permanganate, etc. is learned by JP,54-144968,A and JP,62-104197,A. Moreover, the approach of adding and etching acrylic resin meltable to alkali into an epoxy resin is learned by JP,5-218651,A.

#### [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although concentrated sulfuric acid, the chromic acid, and the alkali permanganate were being used for roughening and etching the hardened material of a non-denaturalized epoxy resin, these liquid is the chemicals applicable to the specified chemical substances of labor security and hygiene law, and needs sufficient cautions for the handling on insurance -- a duty of a medical checkup is imposed periodically -- for a handling person. Since absorptivity of concentrated sulfuric acid was strong, it needed sufficient concentration management, and in order to have removed the epoxy resin completely by the alkali permanganate, the elevated temperature the top which needs sufficient concentration management, and around 80 degrees C, and the time amount for 30 minutes or more were still more nearly required for it. Moreover, since etching of an epoxy resin is enabled, in the case of the modified epoxy resin which added acrylic resin, the outstanding properties, such as the thermal resistance of an epoxy resin and chemical resistance, will be reduced.

[0004] This invention aims at offering the etching reagent which enables roughening and removal of a non-denaturalized epoxy resin hardened material, without using concentrated sulfuric acid, a chromic acid, and an alkali permanganate.

#### [0005]

[Means for Solving the Problem] The etching reagent of the epoxy resin hardened material of this invention is a solution which etches the hardened material of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which the polymerization of a 2 organic-functions epoxy resin and the halogenation 2 organic-functions phenols was heated and carried out under existence of a catalyst epoxy polymer, a cross linking agent, and the thermosetting epoxy resin constituent that consists of a polyfunctional epoxy resin, and is characterized by becoming an amide system solvent and the alcoholic system solvent solution of an alkali-metal hydroxide from quarternary ammonium salt.

[0006] this invention persons were able to accomplish a header and this invention for the amount epoxy polymer of halogenation macromolecules finding out decomposing with an alkali-metal hydroxide in an amide system solvent, and quarternary ammonium salt promoting the decomposition, as a result of examining many things about the decomposition reaction of the amount epoxy polymer of halogenation macromolecules.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent which serves as an object to etch using the etching reagent of this invention is a hardened material of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which the polymerization of a 2 organic-functions epoxy resin and the halogenation 2 organic-functions phenols was heated and carried out under existence of a catalyst epoxy polymer, a cross linking agent, and the thermosetting epoxy resin constituent that consists of a polyfunctional epoxy resin.

[0008] Molecular weight is 100,000 or more so-called amount epoxy polymers of macromolecules, and the epoxy polymer which has this film organization potency sets combination equivalent ratio of a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols to an epoxy group / phenolic hydroxyl group = 1 / 0.9 - 1/1.1, heats it under existence of a catalyst, carries out the polymerization of a 2 organic-functions epoxy resin and the halogenation 2 organic-functions phenols, and is obtained.

[0009] The compound which has two epoxy groups in intramolecular, for example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, an aliphatic series chain-like epoxy resin, etc. can be used for this 2 organic-functions epoxy resin. These compounds can be used, even if it can use several kinds together and components other than a 2 organic-functions epoxy resin are contained as an impurity.

[0010] The halogenide of bisphenol A which is a compound with a halogen atom and two phenolic hydroxyl groups, for example, the hydroquinone which is a monocycle 2 organic-functions phenol, resorcinol, a catechol, and a polycyclic 2 organic-functions phenol, Bisphenol F, naphthalene diols, bisphenols, and these alkyl group substitution products etc. can be used for halogenation 2 organic-functions phenols. These compounds can use several kinds together and may use together the 2 organic-functions phenols which are not halogenated, and components other than 2 organic-functions phenols can use them, even if contained as an impurity.

[0011] The compound which has in a catalyst the catalyst ability which promotes the etherification reaction of an epoxy group and a phenolic hydroxyl group, For example, an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, imidazole derivatives, Since an organic \*\*\*\* compound, a secondary amine, a tertiary amine, quarternary ammonium salt, etc. can be used, the reaction rate of an alkali metal compound is large and side reaction cannot advance easily especially It is the most desirable catalyst and there are sodium, a lithium, the hydroxide of a potassium, a halogenide, an organic-acid salt, an alcoholate, a phenolate, a hydride, a HOU hydride, an amide, etc. as an example of such an alkali metal compound. These catalysts can be used together.

[0012] a reaction -- a solvent -- \*\*\*\* -- an amide -- a system -- a solvent -- or -- a ketone -- a system -- a solvent -- using -- things -- desirable -- an amide -- a system -- a solvent -- \*\*\*\* -- the boiling point -- 130 -- degree C -- more than -- a raw material -- becoming -- an epoxy resin -- phenols -- dissolving -- a thing -- for example, -- a formamide -- N - methyl -- a formamide -- N,N-dimethylformamide -- an acetamide -- N - methyl -- an acetamide -- N,N-dimethylacetamide -- N -- N -- N -- ' -- N -- ' -- tetramethylurea -- two - a pyrrolidone -- a N-methyl-2-pyrrolidone -- a carbamic acid -- ester -- etc. etc. -- it can be used -- these solvents -- it can use together . Moreover, it can use together with the solvent of others which are represented by a ketone system solvent, the ether system solvent, etc.

[0013] As synthetic conditions for a polymer, it is desirable for the range of the combination equivalent ratio of a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols to be an epoxy group / phenolic hydroxyl group = 1 / 0.9 - 1/1.1. Generally the loadings of a catalyst are about 0.0001-0.2 mols to one mol of epoxy resins. As for polymerization reaction temperature, it is desirable that it is the range of 60-150 degrees C. If a macromolecule

quantification reaction is remarkably slow in it being less than 60 degrees C and 150 degrees C is exceeded, side reaction will increase and macromolecule quantification will not be carried out at the shape of a straight chain. Although the solid concentration in the case of the polymerization reaction using a solvent should just be 50 or less % of the weight, it is desirable to carry out to 30 more or less % of the weight. Thus, the molecular weight which has film organization potency can obtain 100,000 or more so-called amount epoxy polymers of macromolecules.

[0014] Reactant control of a cross linking agent is easy for the cross linking agent of this amount epoxy polymer of macromolecules, and the mask isocyanates which the preservation stability of a varnish tends to secure and which carried out the mask (block) of the isocyanates with the compound with other active hydrogen can be used for it. The hexamethylene diisocyanate by which the mask was carried out to intramolecular by mask agents, such as what has two or more isocyanate radicals, for example, phenols, oximes, and alcohols, diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, trimethylene diisocyanate, etc. can be used for isocyanates. It is desirable to use especially the isophorone diisocyanate by which the mask was carried out by phenols, and tolylene diisocyanate for the heat-resistant improvement in a hardened material. As for the amount of this cross linking agent, it is desirable that an isocyanate radical makes it 0.1-1.0Eq to 1.0Eq of alcoholic hydroxyl groups of the amount epoxy polymer of macromolecules.

[0015] The compound which has two or more epoxy groups in a polyfunctional epoxy resin at intramolecular, For example, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, The epoxy resin and cycloaliphatic epoxy resin which are glycidyl ether of phenols, such as a resol mold epoxy resin and a bisphenol mold epoxy resin, Epoxidation polybutadiene, a glycidyl ester mold epoxy resin, a glycidyl amine mold epoxy resin, It is an isocyanate mold epoxy resin, a flexible epoxy resin, etc., and if it is an epoxy resin, almost anything can be used and the mixture of a phenol mold epoxy resin or a phenol mold epoxy resin, and a polyfunctional epoxy resin is desirable especially because of improvement in thermal resistance. As for the amount of this polyfunctional epoxy resin, it is desirable to carry out to 20 - 100% of the weight to the amount epoxy polymer of macromolecules. These polyfunctional epoxy resins are independent, or two or more kinds may be mixed and they may be used.

[0016] Furthermore, the curing agent and hardening accelerator of a polyfunctional epoxy resin are used for the epoxy resin hardened material of this invention. Novolak mold phenol resin, a dicyandiamide, an acid anhydride, amines, imidazole derivatives, and phosphoretted hydrogen can be used for the curing agent and hardening accelerator of an epoxy resin, and it can use for them combining these. Furthermore, in order to heighten adhesive strength, a silane coupling agent can be added, and an epoxy silane, an amino silane, a urea silane, etc. can be used for such a silane coupling agent.

[0017] An amide system solvent, the alcoholic system solvent solution of an alkali-metal hydroxide, and quarternary ammonium salt are blended, it mixes, and the etching reagent of this invention is obtained. A formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N and N, N', N'-tetramethylurea, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, carbamic-acid ester, etc. can be used for the amide system solvent of this invention. It is [ among these ] effective in use of N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and a N-methyl-2-pyrrolidone making an epoxy resin hardened material swell, and especially since the solubility of a decomposition product is good, it is desirable. These solvents can also be used together with the solvent of others which can use together and are represented by a ketone system solvent, the ether system solvent, etc. There are an acetone, a methyl ethyl ketone, 2-pentanone, 3-pentanone, 2-hexanone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, 4-heptanone, diisobutyl ketone, a cyclohexanone, etc. in the ketone system solvent which can be used together here. Moreover, there are for example, the dipropyl ether, diisopropyl ether, dibutyl ether, an anisole, a phenetole, dioxane, a tetrahydrofuran, ethylene glycol wood ether, ethylene glycol diethylether, diethylene-glycol wood ether, diethylene-glycol diethylether, etc. in the ether system solvent which can be used together.

[0018] A lithium hydroxide, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a hydroxylation rubidium,

cesium hydroxide, etc. can be used for the alkali-metal hydroxide of this invention. Since use of a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide has the high catabolic rate of an epoxy resin hardened material, it is [ among these ] especially desirable.

[0019] In the alcoholic system solvent of this invention, for example, a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, an iso-butanol, A tert-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-methyl-1-butanol, iso-pentyl alcohol, tert-pentyl alcohol, 3-methyl-2-butanol, neopentyl alcohol, 1-hexanol, 2-methyl-1-PETANORU, 4-methyl-2-PETANORU, 2-ethyl-1-butanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, a cyclohexanol, 1-methyl cyclohexanol, 2-methyl cyclohexanol, 3-methyl cyclohexanol, 4-methyl cyclohexanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, a diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monopropyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, triethylene glycol, The triethylene glycol monomethyl ether, the triethylene glycol monoethyl ether, Tetraethylene glycol, a polyethylene glycol (molecular weight 200-400), 1, 2-propanediol, 1,3-propanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2, 3-butanediol, 1, 5-pentanediol, a glycerol, dipropylene glycol, etc. can be used. The solubility of an alkali-metal hydroxide has [ among these ] highly a methanol, ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, a diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, triethylene glycol, tetraethylene glycol, and an especially desirable polyethylene glycol. These solvents can also use several kinds together. The alkali-metal hydroxide concentration of an alcoholic system solvent solution has 0.5 to 40% of the weight of the desirable range. Since the catabolic rate of an epoxy resin hardened material falls that it is less than 0.5 % of the weight, if 40 % of the weight is exceeded, an alkali-metal hydroxide cannot dissolve in an alcoholic system solvent completely preferably.

[0020] In the quarternary ammonium salt of this invention, for example, a tetramethylammonium chloride, A tetramethylammonium bromide, iodine tetramethylammonium, Acetic-acid tetramethylammonium, sulfuric-acid hydrogen tetramethylammonium, Tetramethylammonium hydroxide, a tetraethylammonium chloride, A tetraethylammonium bromide, iodine tetraethylammonium, Acetic-acid tetraethylammonium, sulfuric-acid hydrogen tetraethylammonium, hydroxylation tetraethylammonium, chlorination tetrabutylammonium, and bromination -- tetrabutylammonium, iodine tetrabutylammonium, acetic-acid tetrabutylammonium, sulfuric-acid hydrogen tetrabutylammonium, hydroxylation tetrabutylammonium, etc. can be used. among these -- a tetramethylammonium chloride, a tetramethylammonium bromide, iodine tetramethylammonium, chlorination tetrabutylammonium, and bromination -- to the promotion of decomposition of an epoxy hardened material, since effectiveness is high, tetrabutylammonium and iodine tetrabutylammonium are especially desirable. These quarternary ammonium salt can also use several kinds together.

[0021] The quarternary ammonium salt of the presentation of the etching reagent of this invention is the range of 0.01 - 10 weight section to 50 - 99 % of the weight of amide system solvents, 1 - 50 % of the weight of alcoholic system solvent solution of an alkali-metal hydroxide, and its a total of 100 weight section. Since the bloating tendency of an epoxy hardened material and the solubility of a decomposition product fall that the concentration of an amide system solvent is less than 50 % of the weight, and the concentration of an alkali-metal hydroxide will fall as a result if 99 % of the weight is exceeded, the catabolic rate of an epoxy resin hardened material falls. The catabolic rate of an epoxy resin hardened material falls that the alkali-metal hydroxide concentration of an alcoholic system solvent solution is less than 1. % of the weight, and if 50 % of the weight is exceeded, an alkali-metal hydroxide cannot dissolve in an alcoholic system solvent completely. If the improvement effectiveness of catabolic rate is low in the concentration of quarternary ammonium salt being under the 0.01 weight sections to said two a total of 100 weight sections and 10 weight sections are exceeded, quarternary ammonium salt cannot dissolve completely.

[0022] Thus, a surfactant etc. can also be added and used for the obtained etching reagent. Moreover, in the case of etching, in order to raise an etch rate, an etching reagent can also be heated and used till around 90 degrees C. In order to carry out by being immersed into an

etching reagent as the etching approach and to process homogeneity, an etch rate can be raised, air bubbles can be generated, or vibration can also be given with a supersonic wave. Moreover, it cannot dip into liquid but spraying by a spray etc. can also be performed.

[0023]

[Example] Although this invention is concretely explained below based on an example, this invention is not limited to this.

The amount epoxy polymer of bromination macromolecules which is a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which an example 1 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated under existence of a catalyst, and carried out the polymerization epoxy polymer, 170 degrees C with a thickness of 50 micrometers which is thermosetting epoxy adhesive film which consists of phenol resin mask-ized diisocyanate [ which is a cross linking agent ], and cresol novolak mold epoxy resin which is polyfunctional epoxy resin AS-3000E (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name) was heated for 30 minutes, and the hardening film of an epoxy resin constituent was produced. Even if this hardening film is tough, it pulled it and it folded it, it did not break or go out. The mixed solution of the following presentations was prepared as an etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).... When the 1 weight section above-mentioned hardening film was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes. Moreover, when it dipped in said etching reagent of 50 degrees C of solution temperature similarly and having been shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 10 minutes.

[0024] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 2 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a potassium hydroxide ..... 20 % of the weight (potassium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and potassium hydroxide).... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes.

[0025] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 3 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a lithium hydroxide ..... 20 % of the weight (lithium-hydroxide concentration: 2 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and lithium hydroxide).... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 4 hours.

[0026] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 4 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).. When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 40 minutes.

[0027] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 5 etching reagent.

- N.N-dimethylacetamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylacetamide and sodium hydroxide).. When the hardening film produced in

the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 35 minutes.

[0028] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 6 etching reagent.

- N-methyl-2-pyrrolidone ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride .....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N-methyl-2-pyrrolidone and sodium hydroxide)... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 35 minutes.

[0029] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 7 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride .....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).. When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 35 minutes.

[0030] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 8 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... The ethylene-glycol-monomethyl-ether solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide, 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight)

- Tetramethylammonium chloride .....(as opposed to a total of 100 weight sections of ethylene-glycol-monomethyl-ether solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide)..... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 50 minutes.

[0031] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 9 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... The ethylene-glycol-monoethyl-ether solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide, 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight)

- Tetramethylammonium chloride .....(as opposed to a total of 100 weight sections of ethylene-glycol-monoethyl-ether solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide)..... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 50 minutes.

[0032] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 10 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Diethylene-glycol monomethyl ether solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) ..... 20 % of the weight and tetramethylammonium chloride ..... (as opposed to a total of 100 weight sections of the diethylene-glycol monomethyl ether solution of N.N-dimethylformamide and a sodium hydroxide) ..... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 60 minutes.

[0033] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 11 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Ethylene glycol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride .....(as opposed to a total of 100 weight sections of ethylene glycol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide)..... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of



25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 35 minutes.

[0034] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 12 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Diethylene-glycol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight)  
 - Tetramethylammonium chloride .....(as opposed to a total of 100 weight sections of diethylene-glycol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide)..... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 40 minutes.

[0035] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 13 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Triethylene glycol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight)  
 - Tetramethylammonium chloride ..... (as opposed to a total of 100 weight sections of the triethylene glycol solution of N.N-dimethylformamide and a sodium hydroxide)  
 ..... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 35 minutes.

[0036] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 14 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Tetraethylene glycol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 15 % of the weight)  
 - Tetramethylammonium chloride .....(as opposed to a total of 100 weight sections of tetraethylene glycol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).....  
 When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 35 minutes.

[0037] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 15 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Polyethylene-glycol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: molecular-weight:200 of 15 % of the weight and polyethylene glycol), and tetramethylammonium chloride ..... (as opposed to a total of 100 weight sections of the polyethylene-glycol solution of N.N-dimethylformamide and a sodium hydroxide) ..... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 30 minutes.

[0038] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 16 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)  
 - Tetramethylammonium bromide .....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).. When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes.

[0039] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 17 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)  
 - Iodine tetramethylammonium .....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).. When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes.

[0040] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 18 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- bromination -- tetrabutylammonium ... (as opposed to a total of 100 weight sections of the methanol solution of N.N-dimethylformamide and a sodium hydroxide) .... when the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes.

[0041] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 19 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Chlorination tetrabutylammonium ....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide)... When the hardening film produced in the 1 weight section example 1 was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes.

[0042] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 20 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 50 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 50 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ...(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).... When the 1 weight section above-mentioned hardening film was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 40 minutes.

[0043] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 21 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 98 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 2 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ...(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).... When the 1 weight section above-mentioned hardening film was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 50 minutes.

[0044] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 22 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 20 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ..(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).. When the 0.01 weight sections above-mentioned hardening film was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 30 minutes.

[0045] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 23 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 0.5 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ...(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide).... When the 1 weight section above-mentioned hardening film was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 50 minutes.

[0046] The mixed solution of the following presentations was prepared as example 24 etching reagent.

- N.N-dimethylformamide ..... Methanol solution of 80 % of the weight and a sodium hydroxide ..... 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 40 % of the weight)
- Tetramethylammonium chloride ....(as opposed to a total of 100 weight sections of methanol

solution of N.N-dimethylformamide and sodium hydroxide)... When the 1 weight section above-mentioned hardening film was dipped in said etching reagent of 25 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, it decomposed in the shape of powder in 25 minutes.

[0047] When the hardening film produced in the example of comparison 1 example 1 was dipped in N.N-dimethylformamide of 50 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, the film had stopped the original form also after 24 hours.

[0048] When the hardening film produced in the example of comparison 2 example 1 was dipped in the methanol solution of a sodium hydroxide 50 degrees C of 20% of the weight of solution temperature and was shaken lightly, the film had stopped the original form also after 24 hours.

[0049] When the hardening film produced in the example of comparison 3 example 1 was dipped in the mixed solution of a 5-% of the weight sodium hydroxide and 5-% of the weight potassium permanganate of 50 degrees C of solution temperature and was shaken lightly, as for the film, the front face was only roughened also after 60 minutes.

[0050]

[Effect of the Invention] As explained above, the solution which can be etched without using the chemical which can etch the hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent which consists of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated under existence of a catalyst, and carried out the polymerization by this invention epoxy polymer, a cross linking agent, and a polyfunctional epoxy resin, and the handling of concentrated sulfuric acid, a chromic acid, an alkali permanganate, etc. takes cautions can be offered.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-126052

(43)公開日 平成10年(1998)5月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	A
C 0 8 J 7/00	C F C	C 0 8 J 7/00	C F C A
// C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-275664	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)10月18日	(72)発明者	小川 信之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72)発明者	清水 浩 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(72)発明者	柴田 勝司 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化物のエッチング液

(57)【要約】

【課題】濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用することなく、無変性のエポキシ樹脂硬化物の粗化・除去を可能とするエッチング液を提供すること。

【解決手段】二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を、触媒の存在下で加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、及び多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチングする溶液であって、アミド系溶媒と、アルカリ金属水酸化物のアルコール系溶媒溶液と、第4級アンモニウム塩からなること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を、触媒の存在下で加熱して重合させたフィルム形成能を有する平均分子量100,000以上の高分子量エポキシ重合体、架橋剤、及び多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチングする溶液であって、アミド系溶媒と、アルカリ金属水酸化物のアルコール系溶媒溶液と、第4級アンモニウム塩からなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項2】アミド系溶媒が、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項3】アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムから選択されたものであることを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項4】アルコール系溶媒が、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、及びポリエチレングリコールから選択されたものであることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項5】第4級アンモニウム塩が、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、よう化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、及びよう化テトラブチルアンモニウムから選択されたものであることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項6】アミド系溶媒が、50～99重量%の範囲であり、アルカリ金属水酸化物のアルコール系溶媒溶液（アルカリ金属水酸化物濃度0.5～40重量%）が、1～50重量%の範囲であり、その合計100重量部に対して、第4級アンモニウム塩が、0.01～10重量部の範囲であることを特徴とする請求項1～5のうちのいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁材料、接着剤、塗料等に用いられる熱硬化性エポキシ樹脂硬化物のエッチング液に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂と同様にその電気特性、接着性に優れているため、種々の分野で利用されている。エポキシ樹脂及びポリイミド樹脂は、用途が広がるにつれ、樹脂の一部を粗化や除去して

使用する用途がでてきた。ポリイミド樹脂のエッチングに関しては、従来からよく行われており、ヒドラジン等の塩基性溶液でエッチングする方法が、特開昭50-4577号公報、特開昭51-27464号公報、及び特開昭53-49068号公報により知られている。また、エポキシ樹脂の粗化やエッチングに関しては、プリント配線板に用いられるエポキシ樹脂硬化物の表面粗化処理、デスミア処理、エッチバック処理に用いられる濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩等でエッチングする方法が、特開昭54-144968号公報、及び特開昭62-104197号公報により知られている。またエポキシ樹脂に、アルカリに可溶なアクリル樹脂を添加して、エッチングする方法が、特開平5-218651号公報により知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】無変性のエポキシ樹脂の硬化物を粗化、エッチングするのは、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用していたが、これらの液は労働安全衛生法の特定化学物質に該当する薬品であり、取扱者には定期的に健康診断が義務付けられる等、安全上取扱いに十分な注意が必要である。さらに濃硫酸は吸水性が強いために、十分な濃度管理が必要であり、アルカリ過マンガン酸塩でエポキシ樹脂を完全に除去するには、十分な濃度管理が必要な上、80℃前後の高温と30分以上の時間が必要であった。また、エポキシ樹脂をエッチング可能にするために、アクリル樹脂を添加した変性エポキシ樹脂の場合、エポキシ樹脂の耐熱性、耐薬品性等の優れた特性を低下させてしまう。

【0004】本発明は、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用することなく、無変性のエポキシ樹脂硬化物の粗化・除去を可能とするエッチング液を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液は、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を、触媒の存在下で加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、及び多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチングする溶液であって、アミド系溶媒と、アルカリ金属水酸化物のアルコール系溶媒溶液と、第4級アンモニウム塩からなることを特徴とする。

【0006】本発明者らは、ハロゲン化高分子量エポキシ重合体の分解反応について種々検討した結果、ハロゲン化高分子量エポキシ重合体が、アミド系溶媒中でアルカリ金属水酸化物により分解することを見出し、また第4級アンモニウム塩がその分解を促進することを見出し、本発明を成すことができた。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のエッチング液を用いて、エッチングする対象となる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を、触媒の存在下で加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、及び多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物である。

【0008】このフィルム形成能を有するエポキシ重合体は、分子量が100,000以上のいわゆる高分子量エポキシ重合体であり、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類の配合当量比をエポキシ基/フェノール性水酸基=1/0.9~1/1.1とし、触媒の存在下で加熱して重合させて得られる。

【0009】この二官能エポキシ樹脂には、分子内に二個のエポキシ基をもつ化合物、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂等が使用できる。これらの化合物は、何種類かを併用することができ、また、二官能エポキシ樹脂以外の成分が、不純物として含まれていても使用できる。

【0010】ハロゲン化二官能フェノール類には、ハロゲン原子及び二個のフェノール性水酸基をもつ化合物、例えば、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビスフェノール類、これらのアルキル基置換体のハロゲン化物等が使用できる。これらの化合物は、何種類かを併用することができ、ハロゲン化されていない二官能フェノール類を併用してもよく、二官能フェノール類以外の成分が、不純物として含まれていても使用できる。

【0011】触媒には、エポキシ基とフェノール性水酸基のエーテル化反応を促進させるような触媒能をもつ化合物、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール類、有機りん化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩等が使用でき、中でもアルカリ金属化合物が反応速度が大きく、かつ副反応が進行しにくいので、最も好ましい触媒であり、このようなアルカリ金属化合物の例としては、ナトリウム、リチウム、カリウムの水酸化物、ハロゲン化物、有機酸塩、アルコール、フェノレート、水素化物、ホウ水素化物、アミド等がある。これらの触媒は併用することができる。

【0012】反応溶媒には、アミド系溶媒またはケトン系溶媒を用いることが好ましく、アミド系溶媒には、沸点が130℃以上で、原料となるエポキシ樹脂とフェノール類を溶解するもの、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチル

アセトアミド、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、カルバミド酸エステル等が使用でき、これらの溶媒は、併用することができる。また、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒等に代表されるその他の溶媒と併用することができる。

【0013】重合体の合成条件としては、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類の配合当量比が、エポキシ基/フェノール性水酸基=1/0.9~1/1.1の範囲であることが望ましい。触媒の配合量は、一般的にエポキシ樹脂1モルに対して、0.0001~0.2モル程度である。重合反応温度は、60~150℃の範囲であることが望ましい。60℃未満であると高分子量化反応が著しく遅く、150℃を越えると副反応が多くなり直鎖状に高分子量化しない。溶媒を用いた重合反応の際の固形濃度は、50重量%以下であれば良いが、さらには30重量%以下にすることが望ましい。このようにして、フィルム形成能を有する分子量が100,000以上の、いわゆる高分子量エポキシ重合体を得られる。

【0014】この高分子量エポキシ重合体の架橋剤には、架橋剤の反応性制御が容易でワニスの保存安定性が確保し易い、イソシアネート類を他の活性水素を持つ化合物でマスク(ブロック)したマスクイソシアネート類を用いることができる。イソシアネート類には、分子内に二個以上のイソシアネート基を有するもの、例えばフェノール類、オキシム類、アルコール類等のマスク剤でマスクされたヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート等が使用できる。特に、硬化物の耐熱性の向上のため、フェノール類でマスクされたイソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートを用いることが好ましい。この架橋剤の量は、高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1.0当量に対し、イソシアネート基が0.1~1.0当量にすることが好ましい。

【0015】多官能エポキシ樹脂には、分子内に二個以上のエポキシ基を持つ化合物、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂等のフェノール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、イソシアネート型エポキシ樹脂、可とう性エポキシ樹脂等であり、エポキシ樹脂ならばほとんど何でも用いることができ、特に、フェノール型エポキシ樹脂、またはフェノール型エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂との混合物が耐熱性の向上のために好ましい。この多官能エポキシ樹脂の量は高分子量エポキシ重合体に対し、20~100重量%にすることが

好ましい。これらの多官能エポキシ樹脂は、単独または二種類以上混合して用いても構わない。

【0016】さらに、本発明のエポキシ樹脂硬化物には、多官能エポキシ樹脂の硬化剤及び硬化促進剤を用いる。エポキシ樹脂の硬化剤及び硬化促進剤には、ノボラック型フェノール樹脂、ジシアンジアミド、酸無水物、アミン類、イミダゾール類、フォスフィン類等が使用でき、また、これらを組み合わせて用いることができる。さらに、接着力を高めるためにシランカップリング剤を添加することができ、このようなシランカップリング剤

には、エポキシシラン、アミノシラン、尿素シラン等が使用できる。

【0017】本発明のエッチング液は、アミド系溶媒、アルカリ金属水酸化物のアルコール系溶媒溶液、及び第4級アンモニウム塩を、配合、混合して得られる。本発明のアミド系溶媒には、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、カルバミド酸エステル等が使用できる。これらのうちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンの使用が、エポキシ樹脂硬化物を膨潤させる効果があり、分解物の溶解性が良好なために特に好ましい。これらの溶媒は、併用することができ、また、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒等に代表されるその他の溶媒と併用することもできる。ここで併用できるケトン系溶媒には、例えばアセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等がある。また、併用できるエーテル系溶媒には、例えばジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等がある。

【0018】本発明のアルカリ金属水酸化物には、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が使用できる。これらのうち、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの使用が、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が高いために、特に好ましい。

【0019】本発明のアルコール系溶媒には、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、iso-ペンチルアルコール、tert

ーベンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-2-ヘキサノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量200～400）、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、ジブチレングリコール等が使用できる。これらのうちメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールが、アルカリ金属水酸化物の溶解性が高く、特に好ましい。これらの溶媒は、何種類かを併用することもできる。アルコール系溶媒溶液のアルカリ金属水酸化物濃度は、0.5重量%から40重量%の範囲が好ましい。0.5重量%未満であると、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下するため好ましくなく、40重量%を越えるとアルコール系溶媒にアルカリ金属水酸化物が完全に溶解できない。

【0020】本発明の第4級アンモニウム塩には、例えば塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、よう化テトラメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、よう化テトラエチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアンモニウム、硫酸水素テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、よう化テトラブチルアンモニウム、酢酸テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等が使用できる。これらのうち塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム

ム、よう化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、よう化テトラブチルアンモニウムが、エポキシ硬化物の分解促進に効果が高いために、特に好ましい。これらの第4級アンモニウム塩は、何種類かを併用することもできる。

【0021】本発明のエッチング液の組成は、アミド系溶媒50～99重量%、アルカリ金属水酸化物のアルコール系溶媒溶液1～50重量%、その合計100重量部に対して、第4級アンモニウム塩が0.01～10重量部の範囲である。アミド系溶媒の濃度が、50重量%未満であるとエポキシ硬化物の膨潤性、分解物の溶解性が低下し、99重量%を越えると結果的にアルカリ金属水酸化物の濃度が低下するため、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下する。アルコール系溶媒溶液のアルカリ金属水酸化物濃度が、1重量%未満であるとエポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下し、50重量%を越えるとアルコール系溶媒にアルカリ金属水酸化物が完全に溶解できない。第4級アンモニウム塩の濃度が、前記2つの合計100重量部に対して、0.01重量部未満であると分解速度の向上効果が低く、10重量部を越えると第4級アンモニウム塩が完全に溶解できない。

【0022】このようにして得られたエッチング液に、界面活性剤等を添加して使用することもできる。また、エッチングの際に、エッチング速度を高めるために、エ

- ・N、N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度：20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N、N-ジメチルホルムアミドと水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・・1重量部

上記硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で粉末状に分解した。また同様に液温50℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、10分で粉末状に分解した。 ※

- ・N、N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化カリウムのメタノール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化カリウム濃度：20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N、N-ジメチルホルムアミドと水酸化カリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で粉末状に分解した。 ★

- ・N、N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化リチウムのメタノール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化リチウム濃度：20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N、N-ジメチルホルムアミドと水酸化リチウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、4時間で粉末状に分解した。

※ エッチング液を90℃前後まで加熱して使用することもできる。エッチング方法としては、エッチング液中に浸漬することによって行い、エッチング速度を高めたり、あるいは均一の処理をおこなうために、気泡を発生させたり、超音波により振動を与えたりすることもできる。また、液中に浸さず、スプレー等による噴霧を行うこともできる。

【0023】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体である臭素化高分子量エポキシ重合体と、架橋剤であるフェノール樹脂マスク化ジイソシアネートと、多官能エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ接着フィルムである厚さ50μmのAS-3000E（日立化成工業株式会社製、商品名）を170℃、30分加熱して、エポキシ樹脂組成物の硬化フィルムを作製した。この硬化フィルムは、強靱であり、引っ張っても折っても割れたり切れたりしなかった。エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

#### ※ 【0024】実施例2

エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

#### 40★ 【0025】実施例3

エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N、N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化リチウムのメタノール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化リチウム濃度：20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N、N-ジメチルホルムアミドと水酸化リチウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・・1重量部

#### 【0026】実施例4

エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。



- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:10重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと
- 水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 \* 【0027】実施例5  
エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、40分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 \* た。

- ・N,N-ジメチルアセトアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルアセトアミドと
- 水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 ※ 【0028】実施例6  
エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、35分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ※ た。

- ・N-メチル-2-ピロリドン・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N-メチル-2-ピロリドンと水
- 酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 ★ 【0029】実施例7  
エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、35分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ★ た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:15重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと
- 水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 30 ☆ 【0030】実施例8  
エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、35分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ☆ た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノメチルエーテル溶液・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:10重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと
- 水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノメチルエーテル溶液の合計100重
- 量部に対して)・・・・・・・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 ◆ 【0031】実施例9  
エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、50分で 40 エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ◆ た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノエチルエーテル溶液・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:10重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと
- 水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノエチルエーテル溶液の合計100重
- 量部に対して)・・・・・・・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 【0032】実施例10  
エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、50分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 50 た。

11

12

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液  
(水酸化ナトリウム濃度:10重量%)・・・・・・・・・・20重量%
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと  
水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液の合計100  
重量部に対して)・・・・・・・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、60分で粉末状に分解した。      \* 【0033】実施例11  
エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと  
水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液の合計100重量部に対して)・・・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、35分で粉末状に分解した。      ※ 【0034】実施例12  
エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのジエチレングリコール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:15重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと  
水酸化ナトリウムのジエチレングリコール溶液の合計100重量部に対して)・・・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、40分で粉末状に分解した。      ★ 【0035】実施例13  
エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのトリエチレングリコール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:15重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと  
水酸化ナトリウムのトリエチレングリコール溶液の合計100重量部に対して)・・・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、35分で粉末状に分解した。      ☆ 【0036】実施例14  
エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのテトラエチレングリコール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:15重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと  
水酸化ナトリウムのテトラエチレングリコール溶液の合計100重量部  
に対して)・・・・・・・・・・1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、35分で粉末状に分解した。      ◆ 【0037】実施例15  
エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのポリエチレングリコール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度:15重量%、  
ポリエチレングリコールの分子量:200)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・・・・(N,N-ジメチルホルムアミドと  
水酸化ナトリウムのポリエチレングリコール溶液の合計100重量部  
に対して)・・・・・・・・・・1重量部

アミドと水酸化ナトリウムのポリエチレングリコール溶液の合計100重量部に  
対して) . . . . . 1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 \*【0038】実施例16

エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、30分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 \* た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド . . . . . 80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液 . . . . . 20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度: 20重量%)
- ・臭化テトラメチルアンモニウム . . . . (N,N-ジメチルホルムアミドと水  
酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して) . . . 1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 ※【0039】実施例17

エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ※ た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド . . . . . 80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液 . . . . . 20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度: 20重量%)
- ・よう化テトラメチルアンモニウム . . . . (N,N-ジメチルホルムアミドと  
水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して) . . . 1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 ★【0040】実施例18

エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で 20 エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ★ た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド . . . . . 80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液 . . . . . 20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度: 20重量%)
- ・臭化テトラブチルアンモニウム . . . . (N,N-ジメチルホルムアミドと水酸  
化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して) . . . 1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 ☆【0041】実施例19

エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ☆ た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド . . . . . 80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液 . . . . . 20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度: 20重量%)
- ・塩化テトラブチルアンモニウム . . . . (N,N-ジメチルホルムアミドと水  
酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して) . . . 1重量部

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温25℃の前記 ◆【0042】実施例20

エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
粉末状に分解した。 ◆ た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド . . . . . 50重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液 . . . . . 50重量%
- (水酸化ナトリウム濃度: 20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム . . . . (N,N-ジメチルホルムアミドと水酸  
化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して) . . . 1重量部

上記硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に \*【0043】実施例21

浸し、軽く振とうしたところ、40分で粉末状に分解し エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製し  
た。 \* た。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド . . . . . 98重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液 . . . . . 2重量%
- (水酸化ナトリウム濃度: 20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム . . . . (N,N-ジメチルホルムアミドと水酸  
化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して) . . . 1重量部

上記硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、50分で粉末状に分解した。

＊【0044】実施例22

エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N、N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度：20重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・(N、N-ジメチルホルムアミドと水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・0.01重量部

上記硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、30分で粉末状に分解した。

※【0045】実施例23

エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N、N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度：0.5重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・(N、N-ジメチルホルムアミドと水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・1重量部

上記硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、50分で粉末状に分解した。

★【0046】実施例24

エッチング液として、以下の組成の混合溶液を調製した。

- ・N、N-ジメチルホルムアミド・・・・・・・・・・80重量%
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液・・・・・・・・・・20重量%
- (水酸化ナトリウム濃度：40重量%)
- ・塩化テトラメチルアンモニウム・・・(N、N-ジメチルホルムアミドと水酸化ナトリウムのメタノール溶液の合計100重量部に対して)・・・1重量部

上記硬化フィルムを、液温25℃の前記エッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、25分で粉末状に分解した。

☆量%水酸化ナトリウム、5重量%過マンガン酸カリウムの混合溶液に浸し、軽く振とうしたところ、60分後でもフィルムは表面が粗化されただけだった。

【0047】比較例1

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温50℃のN、N-ジメチルホルムアミドに浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原形をとどめていた。

【0050】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によって、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチングすることができ、かつ、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩等の取り扱いに注意を要する薬品を用いずにエッチングできる溶液を提供することができる。

【0048】比較例2

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温50℃の20重量%水酸化ナトリウムのメタノール溶液に浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原形をとどめていた。

【0049】比較例3

実施例1で作製した硬化フィルムを、液温50℃の5重

フロントページの続き

(72)発明者 浦崎 直之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館研究所内